

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：55501

研究種目：奨励研究

研究期間：2020～2020

課題番号：20H00950

研究課題名 金属陽極酸化における電極切替えがメインの簡易的且つ革新的な前処理手法の検討

研究代表者

菊川 祥吉 (KIKUGAWA, SHOKICHI)

宇部工業高等専門学校・技術室・技術専門職員

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 480,000円

研究成果の概要：チタン（Ti）の陽極酸化処理において、元々の金属表面には自然酸化膜が存在し成膜の阻害要因となる。それを除去する前処理は、本処理での良質な皮膜形成の為に重要な工程である。従来の前処理（化学研磨処理）は多工程となり多くの時間と経費を要する。本研究では、陰極側の還元反応を利用した陰極電解処理を前処理とすることで前述した課題が解決・改善できると考え調査、検討を行った。本研究手法で作製した試料と従来の前処理手法で作製した試料との比較評価を行ったところ、色調評価や膜厚・膜質評価において本研究手法で作製した酸化膜試料に優位性のある結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の金属陽極酸化処理の前処理手法である化学研磨処理では、数種類の化学溶液を使用しそれら使用前後に水洗、乾燥等の処理が必要になる等多くの工程とランニングコストを要する。一方で、本研究の前処理である陰極電解処理は陽極酸化処理と同じ溶液のみを使用し、前処理後に極性を切り替えることで本処理が可能となる。今回両者の前処理によって酸化膜試料を作製しその膜厚・膜質特性の比較評価から本研究の前処理に優位性が見られたことから、陽極酸化処理による酸化皮膜作製において本研究手法を前処理とすることで従来の手法よりも低コスト、高効率且つ高品質な試料を作製できる可能性を見出した。

研究分野：材料工学

キーワード：陽極酸化処理 前処理 陰極電解処理

1. 研究の目的

陽極酸化法によって金属表面に形成された酸化皮膜は、耐食性・耐摩耗性の向上等様々な特徴をもつ。例えばチタンへの陽極酸化処理では、電解条件によって変化する酸化皮膜厚さに対応した色調が得られ(図 1)耐食性を兼ね備えた装飾に利用される。ただし、金属表面には元々強固な自然酸化膜が存在し成膜の阻害要因となる。自然酸化膜を除去する前処理は、本処理の良質な皮膜形成の為に重要な工程だが、従来の前処理(化学研磨処理)では多工程となり多くの時間と経費を要する。前述の課題に対し本研究では、陽極酸化の対極である陰極側の還元反応を利用した陰極電解を前処理とする。本研究手法では、陽極酸化処理と同一の電解液を使用し、極性切替えて一連の処理を行う為、従来の前処理よりも工程が簡略化され、コスト削減、作業時間短縮が可能と考えている。本実施期間では、チタン(Ti)に対し本研究手法によって作製した試料と従来の前処理手法で作製した試料との比較評価から本研究手法の実用性と有効性を調査・検討した。

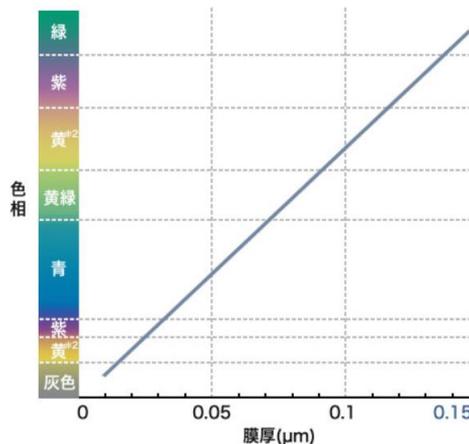


図 1. 陽極酸化電圧と膜厚の関係

出典：日本製鉄株式会社 HP

2. 研究成果

(1) 研究方法

Ti 板 (15mm×15mm×0.1mm) への陽極酸化処理における電解(電源出力)条件について、電圧 0V から時間経過に応じて電圧昇圧させ、所定電圧に到達後終了させる昇圧法を用いた(昇圧速度 0.2V/秒)。到達電圧は 20~100V で変化させて試料作製した。本研究の前処理である陰極電解処理には、電解液に硫酸(1N)、対電極にコイル状の白金線(φ0.4mm)を用いた。陰極電解の為の通電電流密度は 100mA/cm²、電解時間は 10 min で固定した。比較として陽極酸化処理の前処理無しの試料と、従来の前処理に使用される硝酸水溶液(1分間浸漬)処理した試料も作製した。作製した試料は、分光測色計(コニカミノルタジャパン(株)CM-3600A)を使用し反射光によって目で見える色(可視光線領域の波長光)を Lab 色空間値[L: 明度、a: 色度(緑→赤)、b: 色度(青→黄)](図 3 参照)にて数値化し色調評価した。

(2) 実験結果

陽極酸化処理の印可電圧を変化させて作製した試料の色調に関して、各々目視で確認した色と分光測色計の測定結果を表 1 に示す。目視確認では、硝酸処理で作製した試料と陰極電解処理で作製した試料が同程度の色を示し、前処理無しの試料とは異なる様子であった。表 1 中の色度(a, b)について図 2 の通りグラフ化した。図 1、図 3 との対応関係より、膜厚が厚くなるにつれ図 2 中の矢印(点線)の方向に色度数値が移行していくと考えられる。陽極酸化処理の印可電圧と製膜される膜厚は比例関係にあるため²⁾、陰極電解処理した試料がその他 2 条件の試料よりも膜厚が増加したと推測し、製膜速度促進に期待できる結果が得られた。

表 1. 各条件における陽極酸化チタンの色調（目視観察と分光測色計結果）

陽極酸化電圧(V)	前処理無				硝酸処理				陰極電解処理			
	目視	L	a	b	目視	L	a	b	目視	L	a	b
20	茶	29.96	12.54	-0.07	赤紫	28.17	6.89	-0.65	赤紫	26.91	6.34	-1.11
40	薄青	37.48	-2.86	-2.36	薄青	37.53	-2.83	-2.20	薄青	37.10	-2.92	-1.79
60	黄	48.65	1.16	15.58	薄黄	45.75	1.86	15.16	薄橙	41.90	3.22	15.80
80	薄桃	36.38	5.39	6.83	薄桃	36.31	5.29	6.81	薄桃、灰	35.51	5.64	4.32
100	灰、薄桃	39.64	1.00	0.86	青灰	38.15	1.18	1.37	青灰	35.72	0.41	1.74

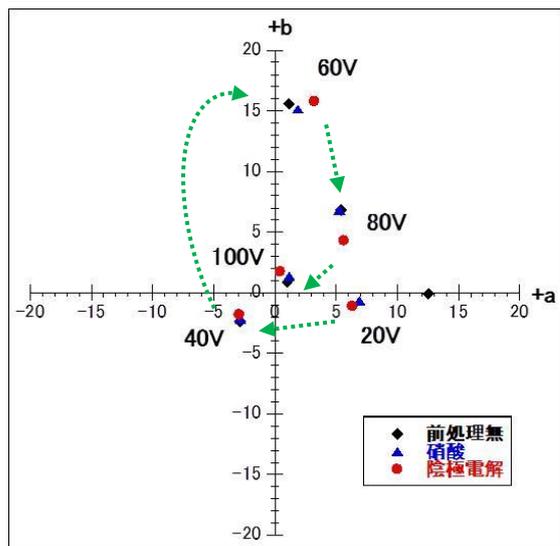


図 2. 分光測色計測定結果（色度）

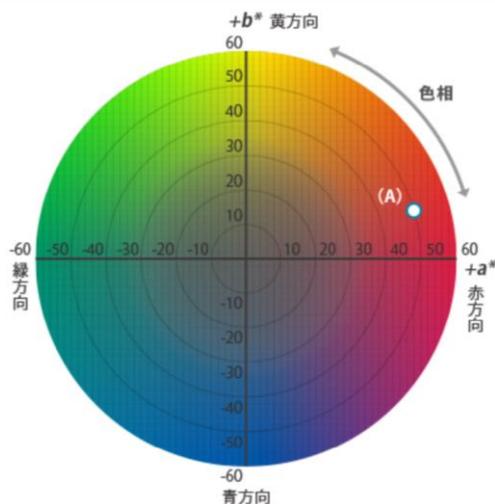


図 3. L*a*b*色空間色度図（色相と彩度）

出典：コニカミノルタジャパン（株）HP

(3) まとめ

陽極酸化処理における前処理として、本研究手法である陰極電解処理の実用性、有効性について調査した。色調評価に関し、本研究手法によって陽極酸化処理した試料は、従来の前処理で使用される硝酸処理によって作製した試料と同等もしくはそれ以上の膜厚の色調であったことが示唆された。その他、膜厚・膜質評価としてグロー放電発光分析装置（GDS）と X 線回折装置（XRD）による比較測定を行い、いずれの測定結果も本研究手法による試料の優位性が確認された（余白の都合上、割愛）。以上の評価結果から、陽極酸化処理の前処理として本研究手法の陰極電解処理が従来の前処理よりも簡便に、且つ有効的に利用可能である事を見出した。今後は、今回固定した陰極電解条件を変化・調整し、試料作製に最適な条件を検討すると共に、陽極酸化電圧 100V 以上での試料を作製し、機能性（光触媒作用）を付与した酸化膜生成の可能性についても調査する。

<引用文献>

- 1) 児玉憲治、グロー放電発光分析法によるめっき被膜の分析方法、表面技術協会、Vo1. 63, No. 4, 2012
- 2) 廣地通明、大中隆、チタンの陽極酸化、表面技術協会 実務表面技術、Vo1. 35, No. 6, 1988

主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 菊川祥吉
2. 発表標題 陽極酸化Ti酸化皮膜生成プロセスに対する陰極電解前処理の効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

研究組織（研究協力者）

氏名	ローマ字氏名
村田 卓也	(MURATA TAKUYA)